Über den Mechanismus der Ätherspaltung mit Säureanhydriden und Säurechloriden in Gegenwart von Katalysatoren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

HANNS MAIER-HÜSER

aus Kassel

MARBURG 1933

Dissertations-Verlag G. H. Nolte, Düsseldorf

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 22. 2. 1932.

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Dissertation ist im Journal für praktische Chemie [2] **134** 1
(1932) Seite 51—81 erschienen.

MEINER MUTTER
UND DEM ANDENKEN MEINER SCHWESTER.

THEORETISCHER TEIL.

Die Aether werden von organischen Säureanhydriden und Säurechloriden selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen[1]). Dagegen erfolgt beim mehrstündigen Erhitzen der Aether mit Säurebromiden im geschlossenen Rohr auf 150—200° eine Spaltung in Bromalkyl und Säureester[2]), entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$R.O.R + CH_3.CO.Br \rightarrow RBr + CH_3.COOR.$$

Noch leichter tritt eine analoge Umsetzung mit Säurejodiden ein. So wird nach Kishner[3]) der Diäthyläther durch Benzoyljodid schon bei 100° glatt in Aethyljodid und Benzoesäureäthylester gespalten.

Während, wie schon gesagt, Säureanhydride und Säurechloride auf Aether bei Abwesenheit von Katalysatoren ohne Einwirkung sind, ist es durch die Untersuchungen von Knoevenagel[4]) und anderen bekannt geworden, daß eine Spaltung der Aether durch Säureanhydride und Säurechloride unter der katalytischen Mitwirkung wasserfreier Metallhaloide wie z. B. Ferrichlorid, Aluminiumchlorid oder Chlorzink mehr oder weniger leicht erfolgt. Auch mit Säurechloriden in Gegenwart von Zinkstaub, erfolgt nach den Untersuchungen von P. Kaufmann und C. Fuchs[5]) eine analoge Spaltung der Aether, wobei man primär die Entstehung von Chlorzink anzunehmen hat. Die von Blaise[6]) beobachtete glatte Spaltung der Aetherate des Magnesiumjodids oder Zinkjodids beim Erwärmen mit Benzoylchlorid, ist in Wirklichkeit keine Spaltung mit Säurechloriden, sondern eine solche mit Säurejodiden, da sich die Säurechloride wie bekannt mit Magnesium- bezw. Zinkjodid unter Bildung von Säurejodiden und Zinkchlorid umsetzen[7]).

Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, den Mechanismus dieser katalytischen Aetherspal-

1) Descudé, C. r. **132**, 1129 (1901).
2) R. Lydén, C. 1927, I, 1813; C. 1928, II, 2133; C. 1930, I, 2379.
3) Kishner, C. 1909, II, 1132.
4) Knoevenagel, A. **402**, 133 (1914).
5) Descudé, A. Ch. (7), **29**, 486 (1903). Wedekind und Häusermann, Bd. **34**, II, 2081 (1901).
5) P. Kaufmann und C. Fuchs, Arch. f. Pharm. **262**, 119 (1924).
6) E. Blaise, C. r. **139**, 1211 (1904); C. r. **140**, 661 (1905).
7) Kishner, l. c.

tung durch organische Säurechloride und Säureanhydride aufzuklären, insbesondere die Wirkungsweise der Metallhaloide in diesem Falle kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst festgestellt, welche Metall- und Nichtmetallhaloide außer den bereits bekannten und oben aufgeführten für die gekennzeichnete Aetherspaltung verwendbar sind. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle I zusammengestellt. In allen Fällen wurde ein Ueberschuß an Diäthyläther verwandt, und zwar wurden — wenn nicht anders angegeben — $^4/_{10}$ Mol Aether mit $^1/_{10}$ Mol Benzoylchlorid und $^1/_{10}$ Mol Metall- bezw. Nichtmetallhaloid drei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Das bei der Spaltung auftretende Chloräthyl wurde bei diesen Versuchen nicht isoliert, wohl aber bei anderen, welche ich unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen ausführte.

Tabelle I. Spaltung von Diäthyläther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden.

Vers.-Nr.	Katalysator	Ausbeute: Benzoesäureäthylester in %	Vers.-Nr.	Katalysator	Ausbeute: Benzoesäureäthylester in %
1	$ZnCl_2$ [8]	100	10	$CuCl_2$	Spuren
2	$SbCl_5$	82,0	11	$SnCl_2$	"
3	$ZrCl_4$	84,76	12	$SiCl_4$	keine Spaltung
4	$TiCl_4$	82,67	13	PCl_5	" "
5	$SnCl_4$	98,66	14	BCl_3	" "
6	$FeCl_3$ [9]	50,0	15	PCl_3	" "
7	$AlCl_3$ [10]	50,0	16	$AsCl_3$	" "
8	$SbCl_3$	17,33	17	$MgCl_2$	" "
9	BF_3	Spuren			

Die Spaltungen mit Acetylchlorid scheinen im allgemeinen ebenso leicht, in einzelnen Fällen sogar noch leichter vor sich zu gehen wie diejenigen mit Benzoylchlorid. Die Feststellung genauer Ausbeuten ist aber in diesem Fall kaum möglich, da der entstehende Essigester sich nicht quantitativ von dem überschüssigen oder unverändert gebliebenen Aether trennen läßt. Bei Verwendung von Borfluorid als Katalysator erwies sich das Acetylchlorid dem Benzoylchlorid erheblich überlegen. So wurde festgestellt, daß der Aether sich in Gegenwart von Borfluorid mit Acetylchlorid recht glatt spalten läßt, während mit Benzoylchlorid keine, oder nur eine minimale Spaltung erzielt werden konnte. Die Ausbeute an Essigsäureäthylester erreichte 68,1%, allerdings wurde in diesem Falle die Reaktion unter Verwendung von 2 Mol. Acetylchlorid auf

8) Descudé, A. ch. (7) **29**, 486 (1903).
9) Wedekind und Häusermann, l. c.
10) Kaufmann und Fuchs, l. c.

je 1 Mol. Aether und Borfluorid durch sechsstündiges Erhitzen auf 110° bewirkt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildeten sich bei Verwendung von Benzoylchlorid nur eben durch den Geruch nachweisbare Spuren von Benzoesäure-äthylester.

Die Spaltung der Aether durch aromatische Sulfosäurechloride scheint nur in Gegenwart ganz weniger Metallchloride zu gelingen. So konnten Underwood und Wakemann[11]) bei Verwendung von Chlorzink keine Spaltung des Aethers mit Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid erzielen. Auch mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Borfluorid tritt, wie ich feststellte, bei 100° keine Spaltung des Aethers ein. Dem gegenüber wirkt das p-Toluolsulfosäurechlorid auf eine Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich energisch ein. Es entweicht reichlich Chloräthyl und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ließ sich der p-Toluolsulfosäure-äthylester in einer Ausbeute von 90% isolieren. Bei höherer Temperatur nimmt die Ausbeute an p-Toluolsulfosäureäthylester ab, während die Menge an Aethylchlorid die theoretisch berechnete Ausbeute übersteigt. Gleichzeitig entsteht p-Toluolsulfosäure, welche sich als unlösliches Eisensalz aus dem Reaktionsgemisch abscheidet. Das Eisen-3-chlorid wirkt also bei höherer Temperatur im Sinne folgender Gleichung auf den p-Toluolsulfosäureäthylester ein:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2OC_2H_5 + FeCl_3 \rightarrow C_2H_5Cl + CH_3.C_6H_4.SO_2O.FeCl_2.$$

In der Tat konnte ich den glatten Ablauf dieser Reaktion beim Erwärmen von p-Toluolsulfosäure-äthylester mit sublimiertem Eisen-3-chlorid feststellen[12]). Aehnlich wirkt auch p-Toluolsulfochlorid auf den Aether in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein. Allerdings ließ sich in diesem Falle der p-Toluolsulfosäure-äthylester nicht isolieren, da eine Reaktion auf dem Wasserbad noch nicht eintrat, bei 115—120° aber das Aluminiumchlorid den entstandenen p-Toluolsulfosäure-äthylester sofort in der oben angegebenen Weise weiter veränderte. Als Reaktionsprodukte wurden daher in diesem Falle nur Aethylchlorid und p-Toluolsulfosäure erhalten. Das p-Toluolsulfochlorid war vollkommen verschwunden, ein Beweis dafür, daß die Reaktion in dem genannten Sinne verlaufen ist.

Mit Pikrylchlorid scheint eine Aufspaltung des Aethers nicht zu gelingen. Unter Verwendung von Chlorzink hatten schon Underwood und Wakeman[13]) ein negatives Ergebnis festgestellt. Ebensowenig gelang es mir beim Erhitzen von Aether mit Pikrylchlorid in Gegenwart von Ferrichlorid

11) Underwood und Wakeman, Am. Soc. **52**, 387 und 331 (1930).
12) Vergl. Hartmann und Gattermann, B. **25**, III, 3531 (1892).
13) Underwood und Wakeman, Am. Soc. **52**, 388 (1930).

bezw. Aluminiumchlorid auf 100° eine Aetherspaltung nachzuweisen.

Schlechter als die Säurechloride wirken im allgemeinen die Säureanhydride.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die Spaltungen mit Benzoylchlorid ausgeführt, das heißt es wurden $^4/_{10}$ Mol Aether mit je $^1/_{10}$ Mol Essigsäureanhydrid und dem betr. Metall- bezw. Nichtmetallhaloid drei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Auch bei diesen Versuchen besteht die schon oben erwähnte Schwierigkeit, den entstandenen Essigester quantitativ von dem überschüssigen Aether zu trennen. Die angegebenen Ausbeuten können daher keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, sind aber — da die Aufarbeitung in völlig gleicher Weise stattfand — untereinander vergleichbar.

Tabelle II. Spaltung von Diäthyläther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden.

Versuch Nr.	Katalysator	Ausbeute: Essigsäureäthylester in %
1	$ZnCl_2$	2,84
2	$SbCl_5$	19,88
3	$TiCl_4$	26,7
4	$SnCl_4$	36,93
5	$FeCl_3$	35,24
6	$SbCl_3$	2,8
7	BF_3	0,57
8	BCl_3	Spuren
9	$AlCl_3$	17,0

Die Spaltungen der Aether mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart der Metall- bezw. der Nichtmetallhalogenide werden dadurch kompliziert und wenig eindeutig, daß sich die meisten dieser Halogenide mit dem Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylchlorid und gemischten Säureanhydriden z. T. mit großer Leichtigkeit umsetzen. So entsteht beispielsweise — wie ich gefunden habe — beim Zutropfen von Bortrichlorid zu Essigsäureanhydrid schon in der Kälte momentan Acetylchlorid und Pyroboracetat, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$5\ (CH_3CO)_2O + 2\ BCl_3 = 6\ CH_3COCl + (CH_3COO)_2\ B.O.B\ (OCO.CH_3)_2$$

Ebenso stellte ich fest, daß man bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid die Molekülverbindung von Antimonpentachlorid mit Acetylchlorid erhält. Aehnliche Umsetzungen von Metall- und Nichtmetallchloriden mit Essigsäureanhydrid sind schon von Friedel und Laden-

burg[14]) beim Siliciumtetrachlorid, sowie von Bertrand[15]) beim Titantetrachlorid, Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid beobachtet worden. Es ist daher zweifelhaft, ob es sich bei den oben angegebenen Spaltungen des Aethers um eine Spaltung mit Essigsäureanhydrid oder mit dem sekundär entstandenen Acetylchlorid handelt.

Während im allgemeinen die Spaltung des Aethers mit Essigsäureanhydrid erheblich schlechter verläuft als mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, ist bei Verwendung von Borfluorid das Gegenteil der Fall. In Gegenwart von Borfluorid erfolgt die Spaltung des Aethers mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Aether, Borfluorid und Essigsäureanhydrid betrug die Ausbeute an Essigsäureäthylester nach 15 Stunden bereits 14,8%, nach 16½ Monaten wurden 71,64% Essigsäureäthylester erhalten. Auch bei einem anderen, bei 100° durchgeführten Versuch zeigte sich die Ueberlegenheit des Essigsäureanhydrids gegenüber dem Acetylchlorid. Die Ausbeuten an Essigester betrugen bei zwei unter völlig gleichartigen Bedingungen ausgeführten Versuchen bei Verwendung von Acetylchlorid 22,7%, bei Verwendung von Essigsäureanhydrid 59,1%.

Die Spaltung des Aethers durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid wird namentlich bei höheren Temperaturen durch eine Nebenreaktion gestört, die weiter unten noch näher erörtert werden wird.

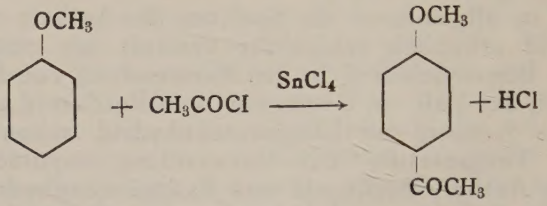
Weniger energisch wie das Essigsäureanhydrid wirkt Bernsteinsäureanhydrid. In diesem Falle sind schon Temperaturen von 150—200° erforderlich, um eine Aetherspaltung herbeizuführen. Die Ausbeuten an Bernsteinsäure-diäthylester bei der Spaltung des Diäthyläthers mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid betrug bei 150° = 58%, bei 200° = 74,7%. Bei der Spaltung des Aethers mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Zinntetrachlorid, wurden 2,87% Bernsteinsäure-diäthylester erhalten.

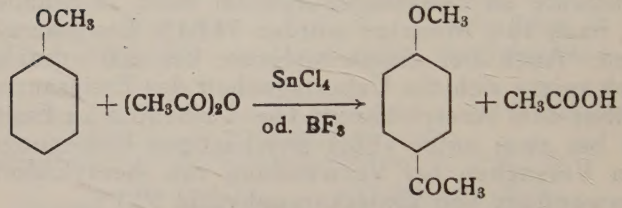
Mit Phtalsäureanhydrid verläuft die Spaltung des Aethers noch schwieriger als mit Bernsteinsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Aether mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid ließ sich bei 150° noch keine Spaltung nachweisen, dagegen wurde bei 200° eine geringe Menge (5,6%) Phtalsäurediäthylester isoliert. Nach J. van Alphen[16]) erhält man auch beim Erhitzen von Diäthyläther und Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Eisen-3-chlorid nur eine geringe Menge Phtalsäureäthylester.

Die Spaltung der Aether durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren vollzieht sich in

14) Friedel und Ladenburg, A. ch. (4) 27, 428 (1872).
15) Bertrand, Bull. (2) 33, 252 (1880).
16) J. van Alphen, Chem. Weekbl. 27, 43 (1930); C. 1930, II, 1210.

dem obigen Sinne nur bei den rein aliphatischen Aethern. Bei den gemischt aromatisch-aliphatischen oder bei den rein aromatischen Aethern erfolgt dagegen Kernkondensation, indem unter Abspaltung von Essigsäure bezw. Salzsäure in glatter Reaktion die Aether von Phenolketonen entstehen. Z. B.





Aehnliche Kernkondensationen aromatischer Aether mit Säurechloriden unter Anwendung von Aluminiumchlorid, Eisen-3-chlorid oder Chlorzink als Katalysatoren, sind bereits von anderer Seite durchgeführt worden [17]).

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der vorstehend beschriebenen Aetherspaltung durch organische Säurechloride und Säureanhydride ist es von Bedeutung, daß die katalytisch wirkenden Metall- und Nichtmetallhaloide mehr oder weniger leicht mit den Aethern wie auch mit den Säurehalogeniden und Säureanhydriden Molekülverbindungen bilden. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Uebersicht über die wichtigsten Molekülverbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride mit den in Betracht kommenden Metall- und Nichtmetallhaloiden, wie sie teils in der Literatur beschrieben sind, teils von mir neu dargestellt wurden.

Molekülverbindungen der Säurehaloide.

$SbCl_5$, CH_3COCl	$FeCl_3$, C_6H_5COCl [21]	BF_3, CH_3COCl
$SbCl_5$, C_6H_5COCl	$MgBr_2$, C_6H_5COCl [22])	BCl_3, CH_3COCl
$TiCl_4$, CH_3COCl [18])	$MgBr_2$, CH_3COCl [23])	$AlCl_3$, $C_6H_5SO_2Cl$ [26])
$TiCl_4$, C_6H_5COCl [19])	$AlCl_3$, CH_3COCl [24])	
$FeCl_3$, CH_3COCl [20])	$AlCl_3$, C_6H_5COCl [25])	

17) Böeseken, Bull. (3) **19**, 350 (1898). L. Gattermann und R. Ehrhardt, B. **23**, I, 1199 (1890). Underwood und Wakeman, Am. Soc. **52**, 387 (1930).

18) A. Bertrand, Bl. (2) **33**, 403 (1880); C. 1880, 393.

19) A. Bertrand, Bl. (2) **34**, 631 (1880); C. 1881, 38. (Fortsetzung S. 11).

Molekülverbindungen der Säureanhydride.

$2\ SbCl_5,\ 3\ C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$[27]); $SnCl_4,\ 2(CH_3CO)_2O$[28]); $\begin{matrix}CH_2CO\\|\\CH_2CO\end{matrix}O,\ BF_3$

Außer den angeführten analytisch festgelegten Verbindungen, hat man die Existenz von Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide mit Aethern, Säurehaloiden und Säureanhydriden noch in zahlreichen anderen Fällen aus dem Auftreten von Niederschlägen oder mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden festgestellt. Diejenigen Metall- bezw. Nichtmetallhaloide, welche zur Bildung von Molekülverbindungen mit Aethern, Säureanhydriden und Säurechloriden nicht befähigt sind, wie z. B. Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid, Siliciumtetrachlorid und Phosphorpentachlorid vermögen auch nicht als Katalysatoren bei der Spaltung der Aether durch Säurechloride und Säureanhydride zu wirken. Bei gleichartigen Verbindungen ein und desselben Elementes, nimmt bekanntlich die Fähigkeit zur Komplexbildung mit steigender Wertigkeit zu. So sind Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid viel ausgeprägtere Komplexbildner als Antimontrichlorid und Zinnchlorür. Im Zusammenhang damit besitzen Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid, wie ein Blick auf die Tabelle I erkennen läßt, eine bedeutend größere katalytische Wirksamkeit wie das Antimontrichlorid und das Zinnchlorür.

Es kann danach kaum zweifelhaft sein, daß diese Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide als Zwischenprodukte bei der Spaltung der Aether durch organische Säurechloride und Säureanhydride von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Unentschieden bleibt es zunächst, ob die Aetherate der Metallhaloide oder deren Komplexverbindungen mit den Säurechloriden bezw. Säureanhydriden bei diesen Spaltungen die wichtigste Rolle spielen. Eine Entscheidung dieser Frage gestatten die Beobachtungen, die ich bei den Aetherspaltungen in Gegenwart von Borfluorid gemacht habe. Danach besteht eine weitgehende Parallele zwischen der Neigung der Säurechloride und Säureanhydride sich mit Borfluorid zu Molekülverbindungen zu vereinigen

20) J. Böeseken, R. **22**, 315 (1903); C. 1903, II, 203.
21) J. Böeseken, l. c.
22) B. Mentschutkin, C. 1906, II, 1720.
23) B. Mentschutkin, l. c.
24) Böeseken, R. **20**, 103, (1901).
25) B. Mentschutkin, C. 1911, I, 481.
26) E. P. Kohler, C. 1900, II, 1261.
27) A. Rosenhain und W. Stellmann, B. **34**, 3381, (1901).
28) Aron: Dissertation 1903 (Berlin)

und ihrer Eigenschaft, die Aether in Gegenwart von Borfluorid zu spalten. Das Borfluorid verbindet sich zweifellos mit Essigsäureanhydrid sehr leicht zu einer Molekülverbindung, die jedoch, falls kein Aether zugegen ist, sofort in anderer, weiter unten zu erörternder Weise verändert wird. Die aus Bernsteinsäureanhydrid und Borfluorid entstehende Verbindung ist recht unbeständig, und zerfällt schon bei Zimmertemperatur wieder vollständig in ihre Komponenten. Phtalsäureanhydrid vermag sich nicht mit Borfluorid zu einer Molekülverbindung zu vereinigen. Parallel mit dieser Neigung zur Komplexbildung geht, wie wir gesehen haben, die Fähigkeit dieser Säureanhydride zur Spaltung der Aether. Mit Essigsäureanhydrid tritt in Gegenwart von Borfluorid die Spaltung des Aethers schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, mit Bernsteinsäureanhydrid bei 150—200°, während mit Phtalsäureanhydrid erst bei 200° eine ganz minimale Aetherspaltung nachweisbar ist.

Eine ähnliche Parallele zwischen der Neigung zur Komplexbildung und der Fähigkeit zur Aetherspaltung findet sich auch bei den Säurechloriden.

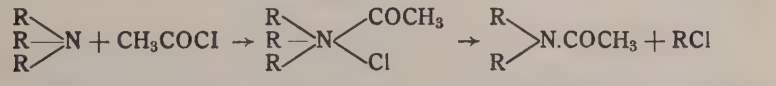
Das Acetylchlorid verbindet sich mit dem Borfluorid zu einer, allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Verbindung von der Zusammensetzung: CH_3COCl, BF_3, während beim Benzoylchlorid und p-Toluolsulfochlorid auch bei —70° keine Neigung zur Vereinigung mit Borfluorid vorhanden ist. Dementsprechend wird der Aether in Gegenwart von Borfluorid durch Acetylchlorid — allerdings erst bei höheren Temperaturen — recht glatt gespalten, dagegen erweist sich das Benzoylchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen als nahezu wirkungslos; mit p-Toluolsulfochlorid und Borfluorid findet unter denselben Bedingungen keine Spaltung des Aethers statt.

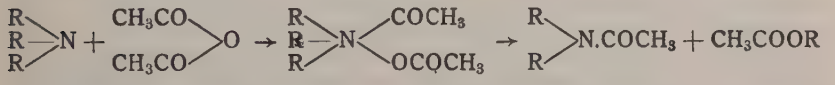
Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß den Molekülverbindungen der Säurechloride oder der Säureanhydride mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden bei den Aetherspaltungen die ausschlaggebende Rolle zufällt.

In völlig eindeutiger Weise wurde diese Schlußfolgerung durch folgenden Versuch bewiesen. Es wurde unter völlig gleichartigen Reaktionsbedingungen die Spaltung des Diäthyläthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid einmal unter Verwendung von überschüssigem Aether, das zweite Mal unter Verwendung von überschüssigem Essigsäureanhydrid durchgeführt. Handelte es sich um eine Spaltung des Borfluorid-Aetherats durch Essigsäureanhydrid, so müßte der Versuch mit überschüssigem Aether die günstigste Ausbeute an Essigsäureester liefern. Wird dagegen der Aether durch den Essigsäureanhydrid-Borfluoridkomplex gespalten, so war zu erwarten, daß bei Verwendung eines genügenden Aetherüberschusses keine, oder doch nur eine geringe Aetherspaltung eintreten würde, da

unter diesen Bedingungen keine Dissoziation des Borfluorid-Aetherats eintritt, das Borfluorid also nicht an das Essigsäureanhydrid abgegeben wird. In diesem Falle mußte dagegen bei Verwendung eines Essigsäureanhydrid-Ueberschusses, welcher die Entstehung des Essigsäureanhydrid-Borfluorids begünstigt, eine glatte Aetherspaltung erwartet werden. Der Versuch verlief völlig eindeutig. Bei Verwendung eines Aetherüberschusses (4 Mol Aether auf 1 Mol Aetherat, 1 Mol Anhydrid) konnte die Entstehung von Essigsäureester nur gerade durch den Geruch nachgewiesen werden, während bei Verwendung eines Ueberschusses an Essigsäureanhydrid (2 Mol Essigsäureanhydrid, 1 Mol Aether, 1 Mol Borfluorid) die Ausbeute an Essigester unter den gleichen Reaktionsbedingungen 71% betrug. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß es sich bei diesen Aetherspaltungen um eine Wechselwirkung der Aether mit den Molekülverbindungen der Säureanhydride bezw. Säurechloride mit den Metall- bezw. Nichtmetallhaloiden handelt.

Zu einer einleuchtenden Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhaloide bei den genannten Aetherspaltungen gelangt man auf Grund folgender Ueberlegungen: Es ist bekannt, daß die Leichtigkeit der Anlagerung von Halogenalkylen an tertiäre Amine von den Chloralkylen über die Bromalkyle zu den Jodalkylen zunimmt, d. h. also entsprechend der Aziditätszunahme der zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren (Hantzsch[29]). Es ist ferner von Tieffenau[30]) gezeigt worden, daß die Spaltung der tertiären Amine durch Säure bromide viel leichter vor sich geht, als durch Säure chloride. Noch schwieriger erfolgt die Spaltung durch Säureanhydride. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß bei dieser Spaltungsreaktion primär eine Anlagerung der Säurehaloide bezw. Säureanhydride an das tertiäre Amin erfolgt. In zweiter Phase tritt alsdann eine Dissoziation dieser Anlagerungsprodukte in anderem Sinne ein, entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:





Anlagerungsverbindungen von Säurechloriden an tertiäre Amine sind von Freudenberg und Peters[31]), sowie von

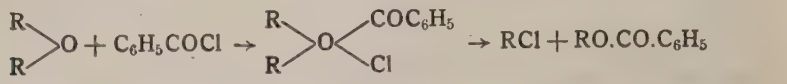
29) B. **58**, I, 638 (1925).

30) M. Tieffenau, Bul. Soc. chim. (IV), **15**, 162, (1914).

31) Freudenberg und Peters, B. **52**, II, 1463 (1919). Vgl. ferner: Dennstedt, B. **19**, 75 (1886). Hartung, J. pr. (2) **46**, I (1892). Minunni, G. **22**, II, 215 (1892). v. Heyden, D.R.P. 109 933 (1898). Staudinger, B. **42**, 3488 (1909). Jones, P. Ch. S. **24**, 271 (1908). Dehn, Am. Soc. **34**, 1408 (1912). Dehn und Ball, Am. Soc. **36**,2101 (1914).

zahlreichen anderen Forschern dargestellt worden. Die überlegene Wirkung der Säurebromide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden wird man zweifellos mit der größeren Additionsfähigkeit der Säurebromide in Zusammenhang zu bringen haben.

Ein vollkommenes Gegenstück zu diesen Spaltungen der tertiären Amine bildet die besprochene Spaltung der Aether durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden. Auch hier wird man primär eine Anlagerung der Säurehaloide bezw. der Säureanhydride an die Aether unter Bildung von Oxoniumsalzen anzunehmen haben, welche in zweiter Phase in anderer Richtung wieder dissoziiren:



Entsprechend der geringeren Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen gegenüber derjenigen von Ammoniumsalzen, vermögen nur die Säurejodide und in geringem Umfange die Säurebromide eine Spaltung der Aether bei Abwesenheit von Katalysatoren zu bewirken. Das entspricht vollkommen der größeren Anlagerungsfähigkeit dieser Säurehaloide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden.

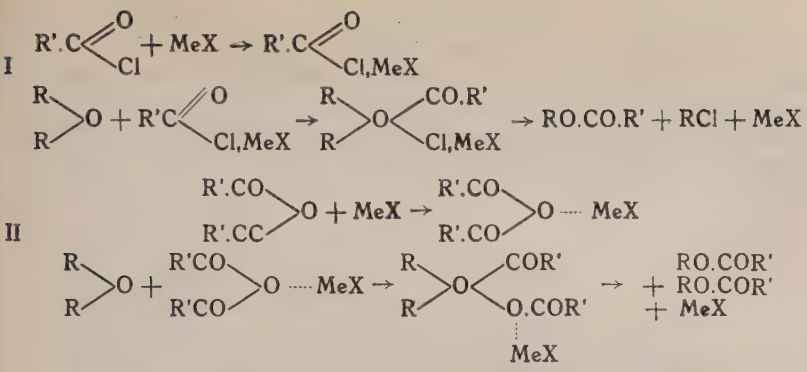
Anlagerungsverbindungen von Säurehaloiden an Aether sind bisher nicht bekannt geworden.

Die Wirkungsweise der Metall- und Nichtmetallhaloide bei der Aetherspaltung durch organische Säurechloride oder Säureanhydride wird man sich nun so vorzustellen haben, daß sich die Metall- und Nichtmetallhaloide mit den Säurehaloiden bzw. Säureanhydriden zunächst zu Komplexen vereinigen. Es ist durch die Untersuchungen von H. Meerwein[32]) gezeigt worden, daß die Säuren durch Komplexbildung mit Metall- bezw. Nichtmetallhaloiden eine außerordentliche Verstärkung ihrer Azidität erfahren. So besitzt die Borfluorid-Essigsäure etwa die Stärke der konzentrierten Schwefelsäure. In analoger Weise werden die Säurechloride und Säureanhydride durch die Komplexbildung mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden zu Acylverbindungen sehr starker Säuren. Sie besitzen dann ebenso wie die Säurejodide die Fähigkeit, sich unter Bildung von Oxoniumsalzen an die Aether zu addieren, und so entsprechend der Dissoziationsneigung der Oxoniumsalze eine Spaltung der Aether zu bewirken.

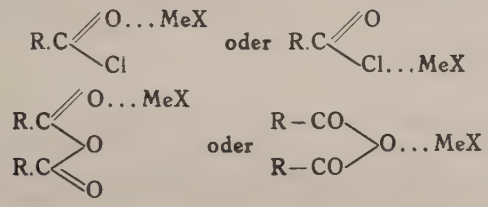
Durch das folgende Reaktionsschema wird diese Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhalogenide gekennzeichnet:

---

32) Meerwein, A. 455, 227—253 (1927).



Unentschieden — aber für den vorliegenden Fall ohne Bedeutung — bleibt die Frage, ob in den Molekülverbindungen der Säurechloride bezw. Säureanhydride das Metall- bezw. Nichtmetallhaloid an das Carbonylsauerstoffatom oder an das Halogenatom bezw. bei den Säureanhydriden an das Brückensauerstoffatom gebunden ist, entsprechend den folgenden Formulierungen:

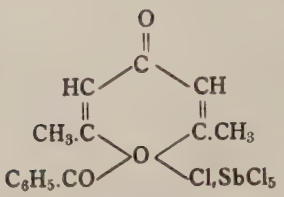


Ich habe, im Gegensatz zu P. Pfeiffer[33]), der letzteren Formulierung den Vorzug gegeben, weil durch die Formel besser zum Ausdruck gebracht wird, daß es sich bei diesen Molekülverbindungen um Acylderivate sehr starker komplexer Säuren handelt.

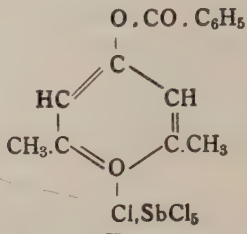
Versuche zur Darstellung der oben formulierten Komplexverbindungen aus den drei Komponenten: Aether, Säurehaloid bezw. Säureanhydrid und Metallhaloid schlugen bei den gewöhnlichen aliphatischen Aethern fehl. Bei dem Versuch zur Darstellung dieser Verbindungen erfolgte sofort ein teilweiser Zerfall dieser Aether. Dagegen führten diese Versuche bei dem 2,6-Dimethylpyron, bei dem eine derartige sekundäre Aufspaltung nicht möglich ist, zum Ziel. Das Dimethylpyron hat, wie ich feststellte, nicht die Fähigkeit sich mit Säureanhydriden bezw. Säurechloriden zu vereinigen. Insbesondere führten Versuche mit Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid zu einem völlig negativen Ergebnis. Demgegenüber gelang es mir, ohne

33) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. 1927, S. 104/105.

Schwierigkeit eine Molekülverbindung aus Dimethylpyron, Antimonpentachlorid und Benzoylchlorid im molekularen Verhältnis 1 : 1 : 1 zu fassen. Für diese Molekülverbindung kommen — ebenso wie für die Säureadditionsprodukte des Dimethylpyrons — die folgenden beiden Formeln in Frage, zwischen denen bisher noch keine Entscheidung getroffen werden konnte:



I.



II.

Die Komplexverbindung ist recht stabil, kaum feuchtigkeitsempfindlich, und wird erst durch Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Dioxan wieder in die Komponenten gespalten.

Durch die Darstellung dieser ternären Molekülverbindung dürfte die oben wiedergegebene Auffassung von dem Reaktionsmechanismus der Aetherspaltung durch organische Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden als endgültig bewiesen anzusehen sein.

Die Spaltung der Aether durch Säurehalogenide und Säureanhydride erfolgt teilweise in Gegenwart katalytischer Mengen der betr. Metall- bezw. Nichtmetallhaloide. In anderen Fällen ist dagegen Anwendung molekularer Mengen des Metall- bezw. Nichtmetallhaloids zur Erzielung einer glatten Spaltung erforderlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch die entstehenden Säureester die Fähigkeit besitzen, sich mit den Metall- bezw. Nichtmetallhaloiden zu Komplexen zu vereinigen. Man erhält daher bei den Aetherspaltungen die Säureester meist nicht in Form der freien Ester, sondern in Form von Molekülverbindungen der Ester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden. So entsteht beispielsweise bei der Spaltung des Aethers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid nur die Hälfte des Essigesters in freier Form, die zweite Hälfte in Form der Borfluoridverbindung entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O, BF_3 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5, BF_3$$

Ob man bei den Aetherspaltungen molekulare Mengen der Metall- oder Nichtmetallhaloide verwenden muß, oder ob man mit katalytischen Mengen derselben auskommt, ist danach lediglich eine Frage der Stabilität der Molekülverbindungen. Sind die

Molekülverbindungen der Säureester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden stabiler als die der angewandten Säurehalogenide oder Säureanhydride, so wird das Metallhalogenid durch den Säureester aus dem Reaktionsgemisch endgültig entfernt. In diesem Falle ist die Verwendung molekularer Mengen Metall- bezw. Nichtmetallhalogenid erforderlich. Liegen die Stabilitätsverhältnisse der Molekülverbindungen dagegen zu Gunsten derjenigen der Säurehalogenide bezw. der Säureanhydride, so kommt man mit katalytischen Mengen Metall- bezw. Nichtmetallhalogenid aus.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht, in welchen Fällen eine Spaltung in Gegenwart von katalytischen Mengen des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids gelingt. Angewandt wurden:

5% beim Eisen-3-chlorid,
10% beim Antimon-5-chlorid, Antimon-3-chlorid, Borfluorid, Zinntetrachlorid und Zinkchlorid,

der für ein Molekül berechneten Menge Metall- bezw. Nichtmetallhalogenid; ein + Zeichen bedeutet, daß die Menge des erhaltenen Esters größer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhaloids entspricht. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die erzielte Ausbeute an. Ein — Zeichen gibt an, daß entweder gar keine Spaltung stattfindet, oder daß die Menge des Esters geringer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids entspricht.

Tabelle III. Spaltung der Aether mit Säureanhydriden und Säurechloriden in Gegenwart von katalytischen Mengen Metall- bezw. Nichtmetallhalogenid.

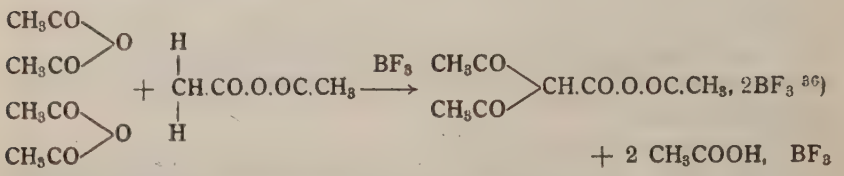
Haloid	$(CH_3CO)_2O$	CH_3COCl	C_6H_5COCl
$ZnCl_2$	nicht untersucht	+ (78%) [34]	+ (60%) [34]
$SbCl_5$	+ (31,8%)	— (5,68%)	+ (43%)
$SbCl_3$	— (2,3%)	—	— (Spuren)
BF_3	+ (55%)	— (Spuren)	—
$SnCl_4$	— (8,52%)	+ (64%)	+ (96%)
$FeCl_3$	+ (11,4%) [35]	nicht untersucht	nicht untersucht

Bei der Spaltung des Aethers durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid beobachtete ich das Auftreten eines Nebenproduktes, welches seine Entstehung der Einwirkung des Borfluorids auf das Essigsäureanhydrid verdankt. Man erhält daher die Verbindung in reichlicher Menge, wenn man Borfluorid bei Abwesenheit von Aether unter Kühlung in Essigsäureanhydrid einleitet. Die Verbindung erweist sich als eine recht stabile Borfluorid-Komplexverbindung, welche beim

34) Underwood und Wakeman, Am. Soc. **52**, 387 (1930).
35) Knoevenagel, A. **402**, 111 (1914).

Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Acetylaceton zerfällt. Auf Grund der allerdings nicht sonderlich gut stimmenden Analysenwerte ist die Verbindung als Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-essigsäureanhydrids zu betrachten.

Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid kann durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden:



Als Nebenprodukt entsteht, wie obige Gleichung verlangt, Borfluorid-Essigsäure. Die Reaktion besitzt ein gewisses Analogon in der von Combes [37]) beobachteten Bildung des Diacetessigsäurechlorids bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aluminiumchlorid:

$$3\ CH_3COCl + AlCl_3 \rightarrow (CH_3CO)_2CH.COCl,\ AlCl_3 + 2\ HCl.$$

Da die an sich interessante Reaktion außerhalb des Rahmens meiner Untersuchungen lag, habe ich sie nicht weiter verfolgt.

---

36) Ueber andere auf Grund der Analysenzahlen noch mögliche Formeln vergleiche im experimentellen Teil.

37) M. A. Combes, A. ch. (VI) **12**, 207 (1887). Gustavson, J. pr. (2) **37**, 108 (1888).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Die nachstehend beschriebenen Aetherspaltungen werden so gegliedert, daß zuerst die Spaltungen mit Säureanhydriden, dann diejenigen mit Säurechloriden: Acetylchlorid, Benzoylchlorid, p-Toluolsulfosäurechlorid in Gegenwart der einzelnen Metall- und Nichtmetallhalogenide besprochen werden.

Bei der Bedeutung, welche die Molekülverbindungen der verwendeten Metall- und Nichtmetallhalogenide mit den Aethern, Säurechloriden, Säureanhydriden und den Säureestern besitzen, und da bei den Versuchen häufig von den Molekülverbindungen ausgegangen wird, erscheint es zweckmäßig, den Aetherspaltungen die Beschreibung dieser Molekülverbindungen voranzuschicken. Es gliedert sich danach der experimentelle Teil der Arbeit in folgender Weise.

I. Darstellung und Beschreibung der Molekülverbindungen.
   a) Molekülverbindungen der Aether.
   b) Molekülverbindungen der Säureanhydride.
   c) Molekülverbindungen der Säurechloride.
   d) Molekülverbindungen aus Dimethylpyron mit Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid.
   e) Molekülverbindungen der Säureester.

II. Spaltung der Aether in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden.
   a) unter Verwendung von Säureanhydriden.
   b) unter Verwendung von Acetylchlorid.
   c) unter Verwendung von Benzoylchlorid.
   d) unter Verwendung von p-Toluolsulfosäurechlorid.

III. Kondensationen von Phenoläthern mit Säurechloriden und Säureanhydriden in Gegenwart von Zinntetrachlorid und Borfluorid.

IV. Anhang: Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid.

Ein Teil der Versuche ist bereits in der im J. pr. Ch. [2] **134**, 1 erschienenen Abhandlung veröffentlicht. In diesem Falle wird von einer nochmaligen Wiedergabe der Versuche abgesehen.

I. a) Molekülverbindungen der Aether.

1. Verbindungen der Aether mit Borfluorid.

Methylamyläther-Borfluorid: $\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O, BF_3$

In 51 g Methylamyläther[1]) Kp. 90°, wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Borfluorid eingeleitet. Das Borfluorid wird sehr energisch absorbiert. Bis zur Sättigung wurden 38 g Borfluorid (berechnet für das Molverhältnis 1 : 1 = 34 g) aufgenommen. Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Man erhält das Methylamyläther-Borfluorid-Aetherat in Form eines farblosen Oeles vom Kp. 54,8—55°/10 mm. Beim Abkühlen in Aether-Kohlendioxyd erstarrt die Verbindung kristallinisch und zeigt den Schmelzpunkt —40 bis —42°. Die Borbestimmung wurde nach den Angaben von Low[2]) ausgeführt.

0,3723 g Sbst. — verbr. 18,0 ccm 0,1 n NaOH.
$C_6H_{14}OBF_3$ (169,82) Ber.: B = 6,37%.
Gef.: B = 5,23%.

Anisol-Borfluorid: $C_6H_5OCH_3, BF_3$.

In 53 g Anisol, Kp. 46°/10 mm wird unter Kühlung mit einer Kältemischung Borfluorid eingeleitet. Das Borfluorid wird unter Erwärmung schnell aufgenommen, zum Schluß erstarrt das Reaktionsprodukt kristallin. Insgesamt wurden 33 g Borfluorid (berechnet für das Molverhältnis 1 : 1 = 33,4 g) aufgenommen. Das Anisol-Borfluorid schmilzt bei —12 bis —13°. Es kann auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliert werden, sondern gibt beim Erwärmen das Borfluorid quantitativ ab.

0,3476 g Sbst. — verbr. 19,4 ccm 0,1 n NaOH.
$C_7H_8OBF_3$ (175,88) Ber.: B = 6,15%.
Gef.: B = 6,05%.

Borfluorid-Phenetol: $C_6H_5OC_2H_5, BF_3$.

In 61 g Phenetol, Kp. 57°/11 mm wurden unter Eiskühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet. Aufgenommen wurden 33 g Borfluorid (berechnet für das Molverhältnis 1 : 1 = 34 g). Das Borfluorid-Phenetol erstarrt beim Abkühlen nicht kristallin. Beim Versuch, es im Vacuum bei 9 mm Druck zu destillieren, trat quantitativer Zerfall der Molekülverbindung ein.

---

1) Williamson, A. 81, 80 (1852).
2) Am. Soc. 28, 807 (1906).

Einwirkung von Borfluorid auf Diphenyläther.

Der Diphenyläther zeigte beim einstündigen Einleiten von Borfluorid in die flüssig gehaltene Substanz keinerlei Gewichtszunahme. Eine Molekülverbindung zwischen Diphenyläther und Borfluorid existiert hiernach nicht.

2. Verbindungen der Aether mit Antimonpentachlorid.

Antimonpentachlorid-Diäthyläther: $(C_2H_5)_2O$, $SbCl_5$

Da die in der Literatur von Williams[3]) angegebene Methode bei größeren Ansätzen nicht zu einem reinen Produkt führt, wurde das Verfahren in folgender Weise abgeändert:

Eine Auflösung von 29,9 g Antimonpentachlorid ($^1/_{10}$ Molekül) in 30 ccm Chloroform läßt man zu einer Mischung von 27 ccm Aether in 100 ccm Chloroform langsam unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit Eis-Kochsalz zutropfen. Gleichzeitig wird mit einem Rührer mit Quecksilber-Verschluß kräftig gerührt. Das Antimonpentachlorid-Aetherat scheidet sich sofort in groben prismatischen Nadeln rein weiß ab. Man saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab, und wäscht mit Aether nach. Ausbeute: 30 g. Schmelzpunkt: 91—92° unter Braunfärbung und Zersetzung im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure (38%) zersetzt und unter Erwärmung auf dem Wasserbad Jodkalium zugegeben. Das Jod wurde mit Thiosulfat titriert[4]).

0,588 g Sbst. — verbr. 31,13 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

$C_4H_{10}OSbCl_5$ (373,2). Ber.: Sb = 32,64%.
Gef.: Sb = 32,24%.

Antimonpentachlorid-Diphenyläther.

Es wurde nur qualitativ festgestellt, daß bei der Zugabe von einer Chloroformlösung von Antimonpentachlorid zu einer Auflösung von Diphenyläther in Chloroform, sich eine Molekülverbindung beider Komponenten in Form grober weißer Kristalle abscheidet.

Antimonpentachlorid-Dioxan[5]): $C_4H_8O_2$, 2 $SbCl_5$.

Da das Antimonpentachlorid mit dem Dioxan sehr energisch unter Schwarzfärbung reagiert, ist es notwendig, die Komponenten stark mit Chloroform zu verdünnen. Man läßt eine Auf-

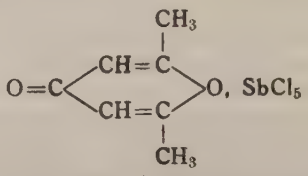
3) J. Chem. Soc. 30, II, 463 (1876). B. 9, II, 1135 (1876).
4) D. M. Kolthoff, Massanalyse, II, Seite 393 (1928).
5) R. Boy, Dissertation Bonn 1931 Seite 12, hat vergeblich versucht, diese Molekülverbindung darzustellen.

lösung von Dioxan in der 10fachen Menge Chloroform unter Kühlung mit Eis-Kochsalz tropfenweise unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Auflösung der äquivalenten Menge Antimonpentachlorid in der 10fachen Menge Chloroform hinzutropfen. Die Molekülverbindung fällt sofort in Form farbloser feiner Nadeln aus. Man saugt ab und trocknet im Vacuumexsikkator über Phosphorpentoxyd. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft leicht unter Salzsäureabspaltung. Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz mit Salzsäure (38%) zersetzt unter Erwärmen auf dem Wasserbad und nach Hinzugabe von Jodkalium das Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

0,2708 g Sbst. — verbr. 16,07 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

$C_4H_8O_2$, 2 $SbCl_5$ (686,20) Ber.: Sb = 35,50%.
Gef.: Sb = 36,15%.

Antimonpentachlorid-Dimethylpyron.



Eine Auflösung von 1,49 g Antimonpentachlorid (1 Molekül) in 10 ccm Chloroform läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und guter Kühlung zu einer Lösung von 0,62 g Dimethylpyron (1 Molekül) in 5 ccm Chloroform tropfenweise hinzufließen. Nach einiger Zeit scheidet sich die Molekülverbindung in Form farbloser, stark lichtbrechender, zu Büscheln vereinigter prismatischer Kristalle ab. Die Verbindung kann aus Chloroform umkristallisiert werden. An der Luft zersetzt sie sich leicht. Zur Antimonbestimmung wurde wie schon angegeben verfahren.

0,2499 g Sbst. — verbr. 11,77 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

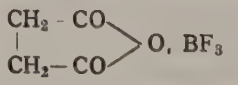
Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit alkalischer Seignettesalzlösung durch Erhitzen zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

0,1924 g Sbst. — gaben 0,3255 g AgCl.

$C_7H_8O_2$, $SbCl_5$ (423,1) Ber.: Sb = 28,79%; Cl = 41,9 %.
Gef.: Sb = 28,67%; Cl = 41,85%.

b) Molekülverbindungen der Säureanhydride.

1. Borfluorid-Bernsteinsäureanhydrid.



Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 17.

2. Einwirkung von Bortrichlorid auf Essigsäureanhydrid.

In 30 g Essigsäureanhydrid leitet man unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung 6,4 g dampfförmiges Bortrichlorid ein, das mit Hilfe eines trockenen Stickstoffstromes verflüchtigt wird. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit in Form feiner Kristallnadeln aus, die unter Feuchtigkeitsausschluß abgesogen und auf Ton über Aetzkali und Calciumchlorid getrocknet werden. Erhalten 5 g. Dieselben erweisen sich durch ihre Eigenschaften und ihre Analyse als Pyroboracetat[6]). Die Bestimmung der Borsäure und der Essigsäure erfolgt nach den Angaben von Dimroth[7]).

0,2885 g Sbst. — verbr. gegen Neutralrot 42,3 ccm 0,1 n NaOH, gegen Phenolphtalein und Glyzerin 21,7 ccm 0,1 n NaOH.

$(CH_3CO_2)_2B.O.B(CH_3CO_2)_2$ (273,6).

Ber.: B = 7,91%; Essigsäure = 87,72%.
Gef.: B = 8,12%; Essigsäure = 87,77%.

Aus dem Filtrat vom Pyroboracetat konnten durch Destillation 8 g Acetylchlorid vom Siedepunkt 48—49° isoliert werden.

3. Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid.

Zu einer Auflösung von 1 g Antimonpentachlorid in 5 g Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem Schlenk'schen Gefäß mit aufmontierter Filtrationseinrichtung befindet, läßt man unter Eiskühlung langsam durch einen Tropftrichter 1 g Essigsäureanhydrid hinzutropfen. Es scheidet sich sofort eine Verbindung in Form farbloser kleiner Blättchen ab, die abgesogen, vier Mal mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vacuumexsikkator über Phosphorpentoxyd und Aetzkali getrocknet werden. Die Substanz zerfließt leicht an der Luft; aus Chloroform kristallisiert sie in federförmigen Kristallen.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und mit überschüssigem Silbernitrat gefällt, auf 250 ccm aufgefüllt und in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert.

0,2680 g Sbst. — 0,1244 g Sb_2S_3.
0,1874 g Sbst. — verbr. 28,8 ccm 0,1 n $AgNO_3$.

$(CH_3CO)_2O, SbCl_5$ (401,1) Ber.: Sb = 30,36; Cl = 44,20%.
$CH_3COCl, SbCl_5$ (377,56) Ber.: Sb = 32,26; Cl = 56,35%.
Gef.: Sb = 33,28; Cl = 54,5 %.

6) A. **446**, 108 (1926).
7) B. **54**, 3028 (1921).

Die Analyse zeigt, daß nicht die Molekülverbindung vom Antimonpentachlorid mit Essigsäureanhydrid, sondern die weiter unten beschriebene Molekülverbindung mit Acetylchlorid vorliegt. Angesichts der außerordentlichen Zersetzlichkeit der Substanz gelang es mir nicht, bessere Analysenwerte zu erhalten.

c) Molekülverbindungen der Säurechloride.

Borfluorid-Acetylchlorid: CH_3COCl, BF_3.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 17.

Bortrichlorid-Acetylchlorid: CH_3COCl, BCl_3.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 18.

Antimonpentachlorid-Acetylchlorid: CH_3COCl, $SbCl_5$.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 18.

Antimonpentachlorid-Benzoylchlorid: C_6H_5COCl, $SbCl_5$.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 19.

d) Molekülverbindung aus Dimethylpyron, Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid.

$C_7H_8O_2$, $SbCl_5$, C_6H_5COCl.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 19.

e) Molekülverbindungen der Säureester.

Borfluorid-Essigsäureäthylester: $CH_3COOC_2H_5$, BF_3.

In 2,2 g Essigsäureäthylester leitet man unter Kühlung Borfluorid bis zur Sättigung ein, wobei 1,72 g Borfluorid aufgenommen werden (berechnet für das Molverhältnis 1 : 1 = 1,69 g). Der Borfluorid-Essigester bildet farblose rechteckige Blättchen vom Schmelzpunkt +25°. Unter 11 mm Druck siedet er bei 43° unter geringer Zersetzung, unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 119,2—120°, doch tritt hierbei eine geringe Abspaltung von Borfluorid ein, sodaß das Destillat erst bei +18° erstarrt. Der Borfluorid-Essigester ist inzwischen auch von H. Bowlus und J. A. Nieuwland[8]) beschrieben worden.

8) J. Am. Soc. 53, 3835—40 (1931).

Borfluorid-Essigsäureamylester: $CH_3COOC_5H_{11}$, BF_3.

Der durch Einleiten von Borfluorid in Essigsäureamylester entstehende Borfluorid-Essigsäureamylester bildet feine Kristallbüschel vom Schmelzpunkt +1°.

II. Spaltung der Aether in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden.

a) unter Verwendung von Säureanhydriden.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 21—25.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind bereits in den Tabellen II und III des theoretischen Teils wiedergegeben.

b) Spaltung der Aether in Gegenwart von Metall- oder Nichtmetallhaloiden unter Verwendung von Acetylchlorid.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 25—27.

c) Spaltung von Diäthyläther in Gegenwart von Metall- oder Nichtmetallhaloiden und Verwendung von Benzoylchlorid.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 27—30.

Das Ergebnis dieser Versuche ist bereits in den Tabellen I und III des theoretischen Teils wiedergegeben.

d) Spaltung der Aether mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Ferrichlorid.

Vgl. J. pr. Ch. [2] **134**, 30—31.

Spaltung des Aethers mit p-Toluolsulfosäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Komponenten reagieren beim Erhitzen auf dem Wasserbad nicht merkbar aufeinander. Nach fünfstündigem Erwärmen wurde der Aether und das p-Toluolsulfochlorid unverändert zurückgewonnen.

Anders verläuft die Reaktion bei höherer Temperatur, im Bombenrohr.

3,8 g Aether, 4,8 g p-Toluolsulfochlorid und 3,5 g ferrichloridfreies Aluminiumchlorid wurden viereinhalb Stunden im Bombenrohr auf 115—120° erhitzt. Das Rohr wurde nach guter Ab-

kühlung (mit einer Eis-Kochsalzmischung) geöffnet und das entstandene Chloräthyl durch Erwärmen auf dem Wasserbad abdestilliert.

Erhalten wurden 2,68 g Chloräthyl, während sich für die einfache Aetherspaltung nur 1,5 g Chloräthyl berechnen, ein Beweis dafür, daß der entstandene p-Toluolsulfosäure-äthylester in der beim Ferrichlorid erörterten Weise mit dem Aluminiumchlorid reagiert hat. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Zersetzen mit Eis, konnte weder unverändertes p-Toluolsulfochlorid noch p-Toluolsulfosäure-äthylester isoliert werden. Aus der wässerigen Lösung schieden sich auf Zusatz von Kochsalz reichliche Mengen von toluolsulfosaurem Natrium ab.

III. Kondensationen von Phenoläthern mit Säurechloriden und Säureanhydriden in Gegenwart von Zinntetrachlorid und Borfluorid.

Kondensation von Anisol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinntetrachlorid.

Zu einer Mischung von 24,4 g Essigsäureanhydrid und 25,6 g Anisol (je $^1/_5$ Mol) läßt man 6,4 g Zinntetrachlorid ($^1/_{40}$ Mol) hinzutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Erwärmen tief karminrot. Man erwärmt 1½ Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt dann das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Wasser. Das in üblicher Weise durch Ausäthern gewonnene Reaktionsprodukt wird der Vacuumdestillation unterworfen. Hierbei wurden 13,9 g p-Methoxy-acetophenon vom Siedepunkt 128°/10 mm und dem Schmelzpunkt 38° erhalten, entsprechend 46,3% der Theorie. 4,4 g Anisol wurden zurückgewonnen.

Kondensation von Anisol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinn-4-chlorid.

Zu einer Mischung von 25,6 g Anisol ($^1/_5$ Mol) und 28,0 g Benzoylchlorid ($^1/_5$ Mol) läßt man 6,4 g Zinntetrachlorid ($^1/_{40}$ Mol) hinzutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung tief karminrot. Man erwärmt 1½ Stunden auf dem Wasserbad bis keine Salzsäure mehr entweicht, zersetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser, äthert aus, trocknet und destilliert nach dem Entfernen des Aethers im Vacuum. Erhalten wurden 17,3 g p-Methoxy-benzophenon vom Siedepunkt 196—200°/10 mm und dem Schmelzpunkt 61° entsprechend 41% der Theorie.

Kondensation von Anisol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid.

Zu 17,6 g Anisol-Borfluorid ($^1/_{10}$ Mol) läßt man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 10,2 g Essigsäureanhydrid ($^1/_{10}$ Mol) hinzutropfen. Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es entsteht ein tiefrot gefärbtes Oel, aus dem bei Zimmertemperatur eine reichliche Menge gelblicher Kristalle auskristallisieren. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumfluoridlösung wird ausgeäthert, der ätherische Auszug getrocknet und der Aether abdestilliert. Durch Vacuumdestillation wurden 10,5 g p-Methoxy-acetophenon vom Schmelzpunkt 38—39° erhalten, entsprechend 70% der Theorie.

IV. Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid.

In 25,5 g Essigsäureanhydrid leitet man unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Borfluorid bis zur Sättigung ein. Aufgenommen werden 20,7 g Borfluorid, eine Abspaltung von Fluorwasserstoff ist nicht zu bemerken. Schon während des Einleitens scheidet sich ein kristallinisches Produkt ab, das unter Feuchtigkeitsausschluß abgesogen, mit wenig Essigsäureanhydrid und viel Aether gewaschen wird. Ausbeute 20 g.

Aus dem Filtrat konnten durch Destillation 12 g Borfluoridessigsäure vom Siedepunkt 68°/10 mm isoliert werden. Die kristallinische Molekülverbindung ist in reinem Zustande gegen Luftfeuchtigkeit ziemlich beständig und raucht nicht an der Luft. Sie ist unlöslich in Chloroform, Aether, Ligroin, Trichlor- und Perchloräthylen, leicht löslich in der Kälte in Essigsäureanhydrid, Aceton. In der Hitze löst sie sich in Chlorbenzol, Brombenzol, Xylol und Essigester. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten ein Gemisch von Essigester und Aether. Bei langsamer Kristallisation erhält man die Verbindung in Form perlmutterartig glänzender Blättchen, die bei 193—195° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

Die Analyse der Verbindung bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Das Fluor wurde teils gravimetrisch als Calciumfluorid nach den Angaben von Morgan und Tunstall[9]) bestimmt (Analyse I, II, III), teils wurde das Fluor nach der Methode von de Boer[10]) mit Zirkonoxychlorid titriert (Analyse IV). Die Verbrennungen wurden im Bleichromatrohr vorgenommen, und die Substanz mit Kaliumbichromat im Schiffchen überschichtet.

---

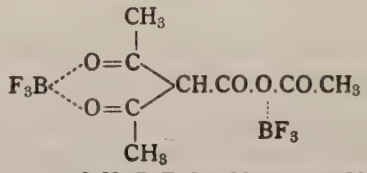
9) Chem. Soc. **125**, I, 1966 (1924).
10) Z. anorg. Ch. **152**, 218 (1926).

I. 0,8117 g Sbst. — 0,5148 g CaF_2.
II. 0,8186 g Sbst. — 0,5153 g CaF_2.
III. 0,9735 g Sbst. — 0,6003 g CaF_2.
IV. 0,2278 g Sbst. verbr. 14,7 ccm Kaliumfluoridlösung (1 ccm KF-Lösung enthält 0,00496 g Fluor).
V. 0,1735 g Sbst. — 0,1867 g CO_2; 0,0454 g H_2O.
VI. 0,1573 g Sbst. — 0,1695 g CO_2; 0,0422 g H_2O.
VII. 0,1376 g Sbst. — 0,1461 g CO_2; 0,0424 g H_2O.

Gef.	I	II	III	IV	V	VI	VII
F:	30,87	30,64	30,01	32,01	—	—	—
C:	—	—	—	—	29,35	29,39	28,96
H:	—	—	—	—	2,93	3,0	3,45

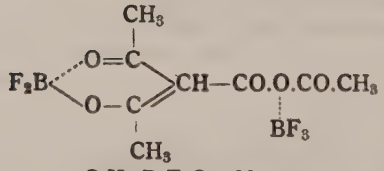
Auf Grund dieser Analysen kommen die folgenden vier Formeln für die Molekülverbindungen in Frage.

I.



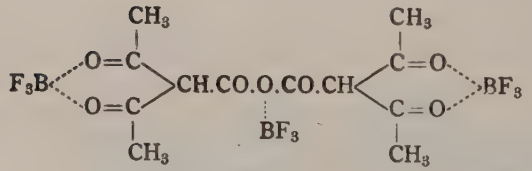
$C_8H_{10}B_2F_6O_5$: Mgw. = 322, Ber.: C = 29,8 %.
H = 3,11 %.
F = 35,40 %.

II.



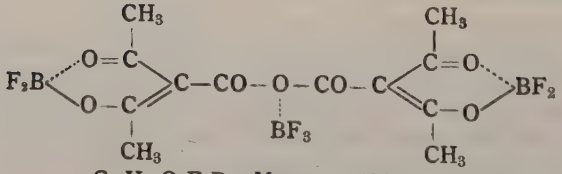
$C_8H_{10}B_2F_5O_5$: Mgw. = 303, Ber.: C = 31,7 %.
H = 3,3 %.
F = 31,35 %.

III.



$C_{12}H_{14}O_7B_3F_9$: Mgw. = 474, Ber.: C = 30,29 %.
H = 2,96 %.
F = 36,1 %.

IV.



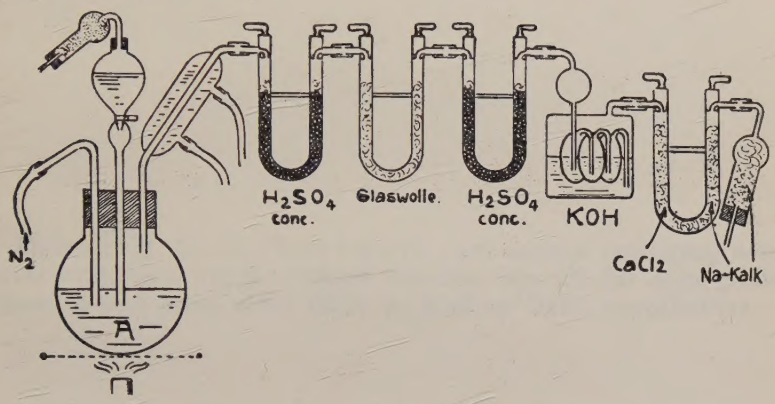
$C_{12}H_{12}O_7F_7B_3$: Mgw. = 434, Ber.: C = 33,1 %.
H = 3,21 %.
F = 30,5 %.

Beim Erwärmen mit Wasser oder mit Alkohol zerfällt die Verbindung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Acetylaceton. Das Acetylaceton wurde durch seinen Siedepunkt (136°), eine Verbrennung und durch eine Analyse des Kupfersalzes identifiziert.

0,1002 g des Kupfersalzes gaben beim Zersetzen und Verglühen mit Oxalsäure 0,0305 g CuO.

$C_{10}H_{14}O_4Cu$: Mgw. = 261. Ber.: Cu = 24,14%.
Gef.: Cu = 24,32%.

Die Menge des bei dieser Reaktion abgespaltenen Kohlendioxyds, sowie die Menge des gebildeten Acetylacetons wurde in zwei gesonderten Proben quantitativ bestimmt. Die Bestimmung der Kohlendioxydabspaltung erfolgte in der nachstehend skizzierten Apparatur.



Apparatur zur Kohlendioxyd-Bestimmung.

Die Substanz wurde in dem Kölbchen A mit Kaliumfluoridlösung zersetzt und dann 25%ige Schwefelsäure zutropfen gelassen, wobei die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Zum Schluß wird gelinde erwärmt. Das Kohlendioxyd wird mit Hilfe eines Stickstoffstromes in die Absorptionsgefäße hinübergetrieben.

Gef.	I.	II.
CO_2:	17,06	16,23.

Für die oben angeführten in Betracht kommenden Molekülverbindungen berechnen sich folgende Prozente Kohlendioxyd.

Ber. für die Formel	I	II	III	IV
CO_2:	13.7	14,5	9,28	10,1

Zur Bestimmung des Acetylacetons wurden 2,5 g der Molekülverbindung mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zersetzt und das Acetylaceton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit

Kupferacetat geschüttelt. Das gebildete Kupfer-acetylaceton wird im Glassintertiegel abgesogen, ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Erhalten: 1,2455 g Kupferacetylaceton.

Entsprechend. 0,9526 g Acetylaceton = 38,1 Gewichtsprozent.

Für die oben erörterten Formulierungen der Molekülverbindungen berechnen sich folgende Gewichtsprozente Acetylaceton:

I.	II.	III.	IV.
32,2	30,3	47,4	43,5.

Herrn Prof. Dr. H. Meerwein, auf dessen Anregung diese Untersuchungen vorgenommen wurden, bin ich für sein großes Interesse und seine stete Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

LEBENSLAUF.

Am 12. Oktober 1903 wurde ich als Sohn des Apothekenbesitzers Hanns Maier zu Kassel geboren. Ich bin evangelisch und bayerischer Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1912 besuchte ich die Dorfschule zu Niederaula bei Hersfeld, von da bis Ostern 1914 die Henkelsche Privatschule zu Kassel. Dann ging ich zur Oberrealschule I zu Kassel über, die ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog hierauf die Universität zu Marburg, um Chemie zu studieren. Meine Lehrer waren die Herren Anschütz, v. Auwers, Baars, Dittler, Flößner, Grüneisen, Krollpfeifer, Kutscher, Meerwein, Schaefer, Senftleben, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig. Am 2. Februar 1928 bestand ich das erste, am 4. November 1929 das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie. Von da ab bis Januar 1932 war ich mit den vorliegenden Untersuchungen beschäftigt.

Seitdem ich das Rigorosum (am 8. März 1932) bestanden habe, bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der medizinischen Universitätsklinik (Prof. Volhard) in Frankfurt a. M. tätig.